

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-139666

(43)Date of publication of application : 14.05.2003

(51)Int.Cl.

G01N 1/28
B01D 11/02
C07C 67/58
C07C 69/84
// G01N 33/44

(21)Application number : 2001-337578

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 02.11.2001

(72)Inventor : TAKIGAWA KOJI
FUJIWARA YUTAKA

(54) METHOD FOR EXTRACTING AND ANALYZING SOLUBLE OLIGOMER IN HEAT RESISTANT RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for extracting and analyzing soluble oligomer contained in resin having softening point of 200° C or above conveniently.

SOLUTION: In the method for extracting soluble oligomer contained in resin having softening point of 200° C or above, oligomer is extracted from the resin using a solvent containing carbon, hydrogen and another element under such temperature conditions as not lower than 15° C but lower than the critical temperature of the solvent and the softening point of the resin and under pressurization conditions. The method for analyzing soluble oligomer contained in resin having softening point of 200° C or above includes an operation for extracting soluble oligomer by that extracting method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-139666

(P2003-139666A)

(43) 公開日 平成15年5月14日 (2003.5.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
G 0 1 N 1/28		B 0 1 D 11/02	A 2 G 0 5 2
B 0 1 D 11/02		C 0 7 C 67/58	4 D 0 5 6
C 0 7 C 67/58		69/84	4 H 0 0 6
69/84		G 0 1 N 33/44	
// G 0 1 N 33/44		1/28	K
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-337578(P2001-337578)

(22) 出願日 平成13年11月2日 (2001.11.2)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 滝川 宏司

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 藤原 豊

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性樹脂中の可溶性オリゴマーの抽出方法および分析方法

(57) 【要約】

【課題】 軟化温度が200℃以上の樹脂に含まれる可溶性オリゴマーを簡便に抽出し、さらに分析する方法を提供する。

【解決手段】 軟化温度が200℃以上の樹脂に含まれる可溶性オリゴマーを抽出する方法において、炭素、水素とそれら以外の元素を含む溶剤を用い、15℃以上であり該溶剤の臨界温度より低温であり、かつ、該樹脂の軟化温度より低温である温度条件で、かつ、加圧条件において行う該樹脂からオリゴマーを抽出する方法。軟化温度が200℃以上の樹脂に含まれる可溶性オリゴマーを分析する方法において、上記記載の抽出方法により可溶性オリゴマーを抽出する操作を含む該樹脂中の可溶性オリゴマーの分析方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】軟化温度が200℃以上の樹脂に含まれる可溶性オリゴマーを抽出する方法において、炭素、水素とそれら以外の元素を含む溶剤を用い、15℃以上であり該溶剤の臨界温度より低温であり、かつ、該樹脂の軟化温度より低温である温度条件で、かつ、加圧条件において行うことを特徴とする該樹脂からオリゴマーを抽出する方法。

【請求項2】軟化温度が200℃以上の樹脂に含まれる可溶性オリゴマーを分析する方法において、請求項1記載の抽出方法により可溶性オリゴマーを抽出する操作を含むことを特徴とする該樹脂中の可溶性オリゴマーの分析方法。

【請求項3】温度条件が該溶剤の大気圧における沸点より高温である請求項1または2のいずれかに記載の方法。

【請求項4】加圧条件が3MPa以上の圧力である請求項1または2のいずれかに記載の方法。

【請求項5】溶剤がアセトン、メタノール、エタノール、2-プロパノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、塩化メチレン、クロロホルム、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ピリジン、酢酸エチルからなる群より選ばれる1種以上を含む溶剤である請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】樹脂が粉碎された樹脂である請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】樹脂が全芳香族ポリエステル樹脂、芳香族ポリエーテル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリイミド樹脂、アラミド樹脂、フッ素樹脂からなる群より選ばれる1種以上である請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】請求項1～7のいずれかに記載の方法を用いる耐熱性樹脂の品質管理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性樹脂中の可溶性オリゴマーの抽出方法および分析方法に関する。

【0002】

【従来の技術】軟化点が200℃以上であり耐熱性を有する樹脂（以下「耐熱性樹脂」ということがある。）は、コネクタ等の電子部品用材料や高温条件で使用される構造材料として広く用いられている。耐熱性樹脂中には可溶性オリゴマーが含まれていることがあり、可溶性オリゴマーは、耐熱性樹脂の高温における強度や高温における耐久性を低下させる要因となることがあることが知られている。したがって、耐熱性樹脂の物性の向上を検討する上で、また品質管理を行う上で、可溶性オリゴマーを抽出してその量を測定することや分析することは非常に重要である。

【0003】しかしながら、耐熱性の低い樹脂とは異なり、耐熱性樹脂から可溶性オリゴマーを抽出することは困難であった。耐熱性樹脂の中で特に溶剤の浸透が困難な全芳香族ポリエステルからは、可溶性オリゴマーの抽出が困難であった。その抽出手法としては、ソックスレー抽出法が公知である。しかし、ソックスレー抽出法は、樹脂が耐熱性樹脂の場合には、温度条件をいかに調整した場合においても、オリゴマーが抽出できない場合や、または抽出に多大の時間を要する場合が多いという問題点を有しており、耐熱性樹脂中、とりわけ全芳香族ポリエステル樹脂から可溶性オリゴマーを抽出する簡便な方法が求められていた。

【0004】一方、ソックスレー抽出法以外の抽出方法として、特表平8-510065号公報には、溶剤として塩化メチレンとエタノールとトルエンとアセトンの混合物を溶媒として用い、超臨界条件よりも低い50～150℃の温度条件で、500～2500psi（3.5～18MPa）の加圧条件下で、ポリマーから添加剤を抽出し、分析用サンプルを得る装置およびその方法が記載されているが、この装置および方法を、耐熱性樹脂に適用した場合、オリゴマーが抽出できることについては記載されていなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、軟化温度が200℃以上の樹脂に含まれる可溶性オリゴマーを簡便に抽出し、さらに分析する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、耐熱性樹脂中の可溶性オリゴマーを抽出して分析する方法について鋭意研究を続け、溶剤として炭素、水素以外の元素を含む溶剤を用い、加圧条件でしかも臨界温度と樹脂の軟化温度の双方より低温で15℃以上の温度条件において抽出操作を行うと、耐熱性樹脂からも可溶性オリゴマーを抽出することが可能となることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】即ち、本発明は、軟化温度が200℃以上の樹脂に含まれる可溶性オリゴマーを抽出する方法において、炭素、水素とそれら以外の元素を含む溶剤を用い、15℃以上であり該溶剤の臨界温度より低温であり、かつ、該樹脂の軟化温度より低温である温度条件で、かつ、加圧条件において行う該樹脂からオリゴマーを抽出する方法を提供する。また本発明は、軟化温度が200℃以上の樹脂に含まれる可溶性オリゴマーを分析する方法において、上記記載の抽出方法により可溶性オリゴマーを抽出する操作を含む該樹脂中の可溶性オリゴマーの分析方法を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において用いる溶剤は、炭素、水素とそれ

ら以外の元素を含む。軟化温度が200℃以上の樹脂に含まれる可溶性オリゴマーの抽出には、従来は炭素と水素のみからなる溶剤が多く用いられてきたが、意外にも炭素と水素に加えてそれら以外の元素、例えば酸素、窒素等を含む溶剤を用いると可溶性オリゴマーが抽出できることを本発明者らは見出した。本発明において用いる溶媒としては、アセトン、メタノール、エタノール、2-プロパノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、塩化メチレン、クロロホルム、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ピリジン、酢酸エチルからなる群より選ばれる1種以上であることが好ましい。また、抽出した後の分析を簡便かつ高精度に行なうためには、純度が99%以上の高いものであることが好ましい。

【0009】本発明において可溶性オリゴマーを抽出する対象となる樹脂は、軟化温度が200℃以上の樹脂である。本発明において樹脂の軟化温度とは、融点のある樹脂に関しては融点、融点が明確でない樹脂に関しては、荷重たわみ温度を意味する。軟化温度が200℃以上の樹脂になかでも、特に全芳香族ポリエステル樹脂、芳香族ポリエーテル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリイミド樹脂、アラミド樹脂、フッ素樹脂樹脂または上記樹脂の2種類以上の混合物には本発明の方法が好ましく適用でき、特に全芳香族ポリエステル樹脂に対して好ましく適用できる。

【0010】本発明において可溶性オリゴマーとは、抽出の対象となる耐熱性樹脂を構成する高分子の繰り返し構造単位を分子内に有し、該繰り返し構造単位の重合度が5以下であるかまたは分子量1000以下である有機化合物であり、かつ抽出に用いる溶媒に溶解する有機化合物である。本発明における可溶性オリゴマーにはモノマーも含まれる。本発明の方法においては、すべてのオリゴマーやモノマーが抽出できるとは限らず、溶剤により抽出できるオリゴマーやモノマーが変化するので、本発明において抽出可能なオリゴマーやモノマーは選定する溶媒に対して可溶なものであり、選定する溶媒に対して可溶なオリゴマーとモノマーを可溶性オリゴマーという。また、本発明においては、耐熱性樹脂に含まれ、耐熱性樹脂を構成する高分子の繰り返し構造単位の重合度が5以下の重合体および/またはモノマーが耐熱性樹脂の成形や使用の過程で構造変化して生成する誘導体であって、抽出に用いる溶媒に溶解する有機化合物も可溶性オリゴマーに含める。

【0011】本発明において、耐熱性樹脂は、固体状態である限りは形状によらず分析の対象とすることができる。たとえば、繊維状、フィルム状、成形状、エラストマー状、塗膜状、粉状、ペレット状、その他いずれであっても本発明の方法は適用可能であり、耐熱性樹脂を粉碎して粉状とする場合が短時間で再現性よく分析結果が

得られるため好ましい。

【0012】本発明における耐熱性樹脂は、無機の組成を含有していてもよい。例えば、ガラス繊維、シリカアルミナ繊維、アルミナ繊維、炭素繊維などの繊維状補強材、ホウ酸アルミニウムウイスキー、チタン酸カリウムウイスキーなどの針状の補強材；ガラスビーズ、シリカ、タルク、マイカ、グラファイト、ウォラストナイト、ドロマイト、アルミ粉、鉄粉、水酸化アルミニウム、無機リン化合物などの補強および改質目的の無機充填材は、通常は抽出操作中にそのまま耐熱性樹脂中に残存するので、含まれていても良い。用いる溶媒によっては溶媒に溶解するが、分析の際に分離できるため分析結果に影響を与えないので含まれていても良い。

【0013】また、耐熱性樹脂には、耐熱性樹脂を構成する高分子の繰り返し構造単位からなるモノマー、オリゴマー、高分子以外の有機物が含まれていてもよい。本発明の方法により抽出されてきたとしても、抽出されてきたそれらの有機物と可溶性オリゴマーの合計重量を測定し、その値の製造ロットによる変動を品質管理に用いることができる。また、分析操作中にそれら有機物は可溶性オリゴマーと分離されるので、可溶性オリゴマーの分析は可能である。耐熱性樹脂に含まれる前記の有機物としては、ハロゲン化合物、有機リン化合物などの難燃剤；芳香族エステル、塩素化パラフィンなどの可塑剤；ワックス、オイル、金属石鹸類などの離型剤；染料、顔料などの着色剤；フェノール系化合物、アミン系化合物、リン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、カルボジイミド系化合物などの酸化防止；熱安定化剤；紫外線吸収剤；帯電防止剤；表面改質剤などの通常の添加剤が一種以上含まれていてもよい。

【0014】さらに、本発明における耐熱性樹脂が、軟化温度が200℃未満の少量の樹脂とブレンドされている場合や、本発明で分析の対象となる耐熱性樹脂がポリマーアロイの成分として存在する場合に於いて、本発明の方法により該ブレンド中の耐熱性樹脂の可溶性オリゴマーは抽出および分析可能である。

【0015】本発明の方法においては、耐熱性樹脂が軟化しない温度条件で、液相状態の溶剤とともに加圧する。耐熱性樹脂が軟化すると耐熱性樹脂の分解が始まり、耐熱性樹脂に含まれていた可溶性オリゴマーに分解物が混入することがある上、樹脂が変形して装置の配管を閉塞させる恐れがあり好ましくない。また、溶剤の温度が臨界温度以上となると、樹脂との反応性が高まり、樹脂の一部または全部と反応を起こして耐熱性樹脂を分解する場合があるので好ましくない。一方、15℃以下では抽出時間が長くなるため簡便ではなくなり好ましくない。抽出の温度条件については溶剤の臨界温度と耐熱性樹脂の軟化温度に応じて適宜定められるが、反応温度として抽出に用いる溶剤の大気圧における沸点以上、該溶剤の臨界温度より10℃以上低い温度条件に設定する

のが好ましく、90℃以上200℃以下の範囲がより好ましい。

【0016】反応の圧力条件については、耐熱性樹脂への溶剤の浸透性を高めるために加圧下で行うことが必要であり、3MPa以上であることが好ましい。圧力が高すぎると容器のコストがかかるので、20MPa以下が好ましい。5MPa以上15MPa以下がより好ましい。

【0017】本発明において、可溶性オリゴマーの抽出の方式は特に限定されず、回分式反応で行っても良いし、流通式反応で行っても良い。また抽出は攪拌下で行っても攪拌無しで行っても良い。熱源としては、抽出に用いる範囲で温度を制御できる物が好ましく、ガスクロマトグラフィーなどに用いるオープン、流動床サンドバス、ソルト（溶融塩）バス、前述の特表平8-510065号公報に記載されている装置などが例示される。

【0018】抽出の時間は、耐熱性樹脂の種類、温度、圧力、溶剤の種類等の条件に応じて、耐熱性樹脂から十分な可溶性オリゴマーが抽出される時間を適宜定めれば良いが、5分～120分の範囲が好ましく、10分～30分の範囲がさらに好ましい。また、可溶性オリゴマーの収率を高めるため、上述の抽出を2度以上繰り返し行うことも好ましく行われる。

【0019】耐熱性樹脂に対する溶剤の重量比は、耐熱性樹脂と使用する溶剤との組み合わせ、および、抽出に用いる容器の容積により適宜決められるが、一般的には溶剤は耐熱性樹脂の1倍以上100倍以下の範囲が好ましく、5倍以上50倍以下の範囲がより好ましい。

【0020】本発明の方法において、抽出終了後、抽出によって得られた可溶性オリゴマーを分析することができる。なお、本発明において可溶性オリゴマーの分析とは、該オリゴマーの各成分の構造解析を行うこと、および/または、該可溶性オリゴマーの成分を定量することを意味する。

【0021】抽出された可溶性オリゴマーの分析のために、まず、該可溶性オリゴマーを分離する。該可溶性オリゴマーを分離する方法は、特に限定されないが、通常はクロマトグラフィー法が用いられる。クロマトグラフィー法としては、液体クロマトグラフィー法、サイズ排除クロマトグラフィー法、超臨界流体クロマトグラフィー法、ガスクロマトグラフィー法、薄層クロマトグラフィー法などが挙げられ、分析が簡便で分離が良好である点から、液体クロマトグラフィー法、サイズ排除クロマトグラフィー法、ガスクロマトグラフィー法が好ましい。

【0022】上記のクロマトグラフィー法の検出器には、紫外吸収検出器、水素炎イオン化（FID）検出器、質量分析検出器、蛍光検出器、NMR検出器、赤外分光（IR）検出器、視差屈折（RI）検出器、溶媒蒸発型光散乱検出器などが用いられるが、これらには特に

限定されない。液体クロマトグラフィー法およびサイズ排除クロマトグラフィー法の検出器としては紫外吸収検出器、質量分析検出器、NMR検出器、RI検出器、溶媒蒸発型光散乱検出器が、超臨界流体クロマトグラフィー法の検出器としてはFID検出器、質量分析検出器、紫外吸収検出器、NMR検出器、溶媒蒸発型光散乱検出器が、ガスクロマトグラフィー法の検出器としてはFID検出器、質量分析検出器が好ましく用いられる。検出器はクロマトグラフィー装置に直結していることが分析を簡便に行う上で好ましいが、クロマトグラフィー装置から移動相とともに溶出したものをそのまま、あるいは濃縮して検出器にかけて検出する方法でも分析を行うことができる。

【0023】本発明の抽出の操作においては、耐熱性樹脂と溶剤の組み合わせにより、溶剤を常圧に戻したときに溶剤に不溶成分の析出が認められる場合があり、このような場合には、不溶分を、方法には限定されないが、ろ過や遠心分離などによりクロマトグラフィー装置に注入する前に取り除くことが好ましい。また、抽出される可溶性オリゴマーが少ない場合や2度以上抽出操作を繰り返すなどして溶剤量が多い場合は、必要に応じて、方法には限定されないが、溶剤の減圧除去、限外ろ過等の方法を用いて溶剤量を減少させることも可能である。

【0024】上記の方法で分離された該可溶性オリゴマーの構造解析は、上記のようにクロマトグラフィーを用いた場合には、通常の方法を用いることができる。すなわち、特に限定されないが、例えば構造既知の化合物と保持時間を比較する方法、質量スペクトルによる構造解析法、NMRスペクトルによる構造解析法、IRスペクトルによる構造解析法などがある。また、定量分析の方法としては、特に限定されないが、例えば該可溶性オリゴマーの標準試料との検出ピーク面積の比より求める絶対検量線法、該可溶性オリゴマーとは別の標準物質を添加して両者の検出ピーク面積の比より求める内標準法などがある。

【0025】本発明の分析方法は樹脂の品質管理に好適に用いることができる。本発明の分析方法を用いて品質管理を行うには、生産された耐熱性樹脂のロットから無作為にサンプリングし、本発明の抽出方法により抽出されたものの重量を測定したり分析方法により可溶性オリゴマーの定量を行い、管理すべき特定の可溶性オリゴマーの定量データを蓄積する。可溶性オリゴマーの定量データから、統計的品質管理の手法を用いた母集団の標準偏差の推定、母集団の平均値の推定等を行うことができ、また、以前に製造した製品との差の検定を行うことができる。さらに、管理図を作成して工程を安定な状態に保つよう管理することもできる。

【0026】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に

説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0027】以下に述べる実施例および比較例では、分析対象の樹脂として全芳香族ポリエステルを用いた。該全芳香族ポリエステルはp-アセトキシ安息香酸540g(3.00モル)、テレフタル酸125g(0.75モル)、イソフタル酸42g(0.25モル)、および、4,4'-ジアセトキシビフェニル270g(1.00モル)を攪拌翼を持つ重合槽にし込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら昇温し、330℃で1時間重合させた。この間に副生する酢酸を除去しながら、強力な攪拌下で重合させた。その後、系を徐々に冷却し、得られた樹脂を200℃で取出した。この得られた樹脂を粉碎し、2.5mm以下の粒子とした。これをさらにロータリーキルン中で窒素雰囲気下に290℃、3時間処理することにより、流動開始温度、すなわち、4℃/分の昇温速度で樹脂を荷重100kg/cm²の下で、内径1mm、長さ10mmのノズルから押し出すときに、該熔融粘度が4800Pa・秒(48000ポイズ)を示す点における温度が322℃である粒子状の全芳香族ポリエステルを得た。

【0028】分析条件としては、次に示す条件を用いた。

分析条件1

ヒューレットパッカード社製質量検出器付き液体クロマトグラフHP-1100型に化学物質評価研究機構製L-カラムODS型カラムを装着し、可溶性オリゴマーを含む分析試料溶液10μlを注入して、カラム温度40℃、流速1.0ml/分で後述する勾配溶離条件で該可溶性オリゴマーを分離し、該クロマトグラフ装置に接続された大気圧イオン源を備えた質量検出器に導入し、負イオンモードにてイオンを検出し、質量分析を行った。なお、勾配溶離条件は、移動相を0.1%酢酸の水溶液と0.1%酢酸のアセトニトリル溶液として、勾配開始0分後、10分後、20分後、35分後、40分後において、0.1%アセトニトリル溶液の割合がそれぞれ10%、10%、30%、100%、100%、となるように設定した。

【0029】分析条件2

島津製作所製高速液体クロマトグラフLC-10ATvpに化学物質評価研究機構製L-カラムODS型カラムを装着し、可溶性オリゴマーを含む分析試料溶液10μlを注入して、カラム温度40℃、流速1.0ml/分で分析条件1と同じ勾配溶離条件で該可溶性オリゴマーを分離し、該クロマトグラフ装置に接続された紫外可視検出器SPD-10Avpを用い、検出波長254nmにて検出した。

【0030】実施例1

上記記載の全芳香族ポリエステル2gを容積11mlの

ステンレス製容器に充填し、ダイオネクス社製高速溶媒抽出装置ASE-200型を用いて、圧力6.9MPa、温度140℃になるように2-プロパノールを導入し、10分間保持し可溶性オリゴマーの抽出を行なった。その後、容器内部を一旦大気圧に戻し、再度2-プロパノールを導入して前述の条件にて10分間保持させた後、窒素バージにより該SUS容器より排出された可溶性オリゴマーを含む2-プロパノール溶液(合計約30ml)を減圧下濃縮し、テトラヒドロフランにて5mlに定容して前述の分析条件1により分離・分析した。

【0031】得られたクロマトグラムには、可溶性オリゴマーとして保持時間7.2分、26.8分にそれぞれp-ヒドロキシ安息香酸、p-アセトキシ安息香酸が検出されたが、テレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジアセトキシビフェニルは検出されなかった。さらに保持時間28分以降に2量体以上の可溶性オリゴマーの溶出が認められた。これらのうち、28.0分および30.3分に溶出した2成分については、p-ヒドロキシ安息香酸1分子と4,4'-ビフェニルジオール1分子の脱水縮合物(以下オリゴマー1とする)、p-ヒドロキシ安息香酸2分子と4,4'-ビフェニルジオール1分子の脱水縮合物(以下オリゴマー2とする)であることがわかった。なお、前述の溶出成分の構造解析については、以下の通りに行った。PHBについては、分析条件1により得られる質量スペクトルで質量数137のイオンを検出したことおよび分析条件2にて7.4分に検出される成分とp-ヒドロキシ安息香酸の標準物質を分析した際のクロマトグラフと保持時間が一致したことにて行った。p-アセトキシ安息香酸については、分析条件1により得られる質量スペクトルで質量数179のイオンを検出したことにて行った。オリゴマー1については、分析条件1により得られる質量スペクトルで質量数305のイオンを検出したことにて行った。オリゴマー2については、分析条件1により得られる質量スペクトルで質量数425のイオンを検出したことにて行った。

【0032】前述の溶出成分の定量は、標準物質としてp-ヒドロキシ安息香酸を用いた絶対検量線法により、樹脂1gあたりの含有量として算出した。結果を表1に示した。

【0033】比較例1

全芳香族ポリエステル2gを100ml容の丸底フラスコに加え、2-プロパノール100mlを加え、ソックスレー抽出法により抽出させた。還流を8時間実施後、溶液を減圧下で濃縮したのち、テトラヒドロフランにて5mlに定容して前述の分析条件1により検出した。実施例1と同様の定量分析を行なった結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

	樹脂1gあたりの含有量、単位 μg		
	実施例1	比較例1	比較例2
p-ヒドロキシ安息香酸	5.1	N. D. (注1)	N. D.
p-アセトキシ安息香酸	0.8	N. D.	N. D.
オリゴマー1	3.9	N. D.	N. D.
オリゴマー2	1.7	N. D.	N. D.

(注1) N. D. はすべて0.2重量ppm未満であることを示す。

【0035】比較例2

実施例1で用いた2-プロパノールをn-ヘキサンに変えた以外は実施例1と同一の条件で可溶性ポリマーの抽出および定量分析を行なった。結果を表1に示す。

【0036】表1の結果から、全芳香族ポリエステルに含まれる可溶性オリゴマーを分析するには、常圧でのソックスレー抽出法や、加圧下であってもn-ヘキサンのように炭素、水素以外の元素を含まない溶剤を用いる方法では、抽出が不十分で満足な分析値が得られなかった

のに対し、本発明の方法では良好な分析結果を短時間かつ簡便に得ることができた。

【0037】

【発明の効果】本発明の方法によれば、軟化温度が200℃以上の樹脂中の可溶性オリゴマーを短時間にかつ簡便に抽出して分析することができるので、本発明の方法は、繊維、フィルム、成形体、エラストマー、被覆・コーティング材、塗料等に広範に利用されている耐熱性樹脂の開発、品質管理に好適に用いることができ工業的に極めて有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2G052 AA18 AB11 AD32 AD46 EB11
ED03 ED09 GA11 GA17 GA24
JA03
4D056 AB20 AC04 AC06 AC07 AC08
AC09 AC11 AC17 BA03 CA21
CA28 DA01 DA02
4H006 AA02 AD16 BB12 BB14 BB16
BB17 BB20 BB21 BB24 BB25
BC51 BC52 BJ50 BN30